

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): WATAYA, Kazuhiro et al.

Application No.:

Group:

Filed: March 8, 2002

Examiner:

For: THERMAL SPRAY SPHERICAL PARTICLES, AND SPRAYED COMPONENTS

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

March 8, 2002
0171-0829P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|--------------|
| JAPAN | 2001-064725 | 03/08/01 |
| JAPAN | 2001-109182 | 04/06/01 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/rem

CO #2
1c971 U.S. PTO
10/092503
03/08/02

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

WATAWA eAa1
B8KB

703-205-8000
171-829P
March 8, 2002
1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 8日

出願番号

Application Number:

特願2001-064725

出願人

Applicant(s):

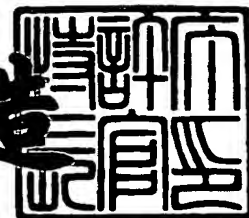
信越化学工業株式会社

1c971 U.S. PTO
10/092503
03/08/02

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076026

【書類名】 特許願
 【整理番号】 13045
 【提出日】 平成13年 3月 8日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 C23C 4/10
 B22F 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

【氏名】 綿谷 和浩

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶射用球状粒子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化レアアース（但し、イットリウムを含む）または酸化アルミニウムからなり、破壊強度が 1 0 M P a 以上、平均粒径が 1 5 ～ 1 0 0 μ m であることを特徴とする溶射用球状粒子。

【請求項 2】 前記酸化レアアースが酸化イットリウムまたは酸化イッテルビウムであることを特徴とする請求項 1 記載の溶射用球状粒子。

【請求項 3】 フィッシャー径が 0 . 6 μ m 以下の酸化レアアース微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、1 , 5 0 0 ～ 1 , 8 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することを特徴とする請求項 1 記載の溶射用球状粒子の製造方法。

【請求項 4】 フィッシャー径が 0 . 6 μ m 以下の酸化アルミニウム微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、1 , 3 0 0 ～ 1 , 5 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することを特徴とする請求項 1 記載の溶射用球状粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス等の溶射に有用な酸化レアアースまたは酸化アルミニウムからなる溶射用球状粒子およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、緻密な溶射膜をセラミックス表面に形成する手法として、プラズマ溶射や爆発溶射などが広く用いられている。

これらの溶射に用いる溶射用粉末の材質としては、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化アルミニウム等が、表面の耐食性向上等の目的で使用されている。

このような材質からなる溶射用粉末は、熔融粉碎後分級する方法、焼結後粉碎して分級する方法、造粒後焼結する方法等により製造されている。このうち、造粒後焼結する方法により得られた溶射用粉末は、通常、球状粒子であるため、溶

射に最も適した形状の粒子であると言え、一般的にこの方法で製造された溶射材料が広く用いられている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のような造粒焼結する方法により得られた溶射用粒子は、他の手法で得られた粒子と比較して、一般的に破壊強度が低くなる傾向がある。このため、溶射時のフレイム（プラズマ）中に投入された際に崩壊して微粒子化し易く、その結果、十分な熱量を得られないため溶融せずに被溶射部材と衝突するとともに、溶射膜の表面および内部に上記微粒子が付着して良好な膜が得られ難いという問題があった。

【 0 0 0 4 】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、十分な破壊強度を有し、溶射時のフレイム（プラズマ）中でも崩壊しない溶射用球状粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、酸化レアアース（但し、イットリウムを含む）または酸化アルミニウムからなり、所定の破壊強度および平均粒径を有する溶射用球状粒子が、溶射時のフレイム（プラズマ）中でも崩壊する事がなく、表面および内部に未溶融粒子の付着のない溶射膜が得られることを見いだすとともに、所定の条件下で上記物性を有する溶射用球状粒子が得られることを見だし、本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、

（１）酸化レアアース（但し、イットリウムを含む）または酸化アルミニウムからなり、破壊強度が 1 0 M P a 以上、平均粒径が 1 5 ～ 1 0 0 μ m であることを特徴とする溶射用球状粒子、

（２）前記酸化レアアースが酸化イットリウムまたは酸化イッテルビウムであることを特徴とする（１）の溶射用球状粒子、

(3) フィッシャー径が $0.6 \mu\text{m}$ 以下の酸化レアアース微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、 $1,500 \sim 1,800^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする (1) の溶射用球状粒子の製造方法、

(4) フィッシャー径が $0.6 \mu\text{m}$ 以下の酸化アルミニウム微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、 $1,300 \sim 1,500^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする (1) の溶射用球状粒子の製造方法
を提供する。

【0007】

本発明における破壊強度 S_t は、微少圧縮試験機 (MCTM-500、島津製作所製) にて測定した圧縮加重 (N)、粒径 (mm) をパラメータとし、下記式によって求めた値である。

$$S_t = 2.8 P / \pi d^2$$

また、平均粒径とは、レーザー回折法で測定した粒度分布の D_{50} の値であり、フィッシャー径とは、Fisher subsieve sizer で測定した値である。

【0008】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明における溶射用球状粒子を構成する酸化レアアースとしては、イットリウム (Y) を含む 3 A 族のレアアースのうちから 1 種以上を用いることができ、特に酸化イットリウムまたは酸化イッテルビウムを用いることが好適である。

なお、上記レアアースと Al、Si、Zr、In 等から選ばれる 1 種以上の金属との複合酸化物を用いてもよい。

また、本発明において、溶射用球状粒子の破壊強度 S_t が 10MPa 未満では、破壊強度が低すぎるため、溶射時のフレイム (プラズマ) 中で崩壊して微粉化するという問題がある。この場合、破壊強度の上限は特に制限されないが、通常 300MPa 以下である。

さらに、平均粒径が $15 \mu\text{m}$ 未満では、溶射粒子の気化等の原因で歩留りの低下をまねくという問題があり、一方、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、溶射粒子が溶融しきれずに溶け残るという問題がある。より好ましい平均粒径は、 $20 \sim 80 \mu\text{m}$

である。

【0009】

以上で説明した溶射用球状粒子のうち、酸化レアアースを含有する溶射用球状粒子の製造方法は、フィッシャー径が $0.6\mu\text{m}$ 以下の酸化レアアース微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、 $1,500\sim 1,800^{\circ}\text{C}$ で焼成することを特徴とする。

一方、酸化アルミニウムを含有する溶射用球状粒子の製造方法は、フィッシャー径が $0.6\mu\text{m}$ 以下の酸化アルミニウム微粉末を造粒して得られた造粒粉末を、 $1,300\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ で焼成することを特徴とする。

【0010】

ここで、酸化レアアース微粉末および酸化アルミニウム微粉末のフィッシャー径が $0.6\mu\text{m}$ を超えると、造粒後の焼成工程において造粒粉末の焼結が進みにくく、破壊強度の大きな溶射用球状粒子を得られなくなる。破壊強度を向上させることを考慮すると、より好ましいフィッシャー径は $0.4\mu\text{m}$ 以下である。

上記造粒の方法としては、公知の方法を採用し得、例えば、上記フィッシャー径が $0.6\mu\text{m}$ 以下の微粉末を適宜な溶媒に分散したスラリーを用いて造粒する方法等が挙げられる。この場合、スラリーを調製するために使用する溶媒としては、特に限定はなく、イソプロパノール等のアルコール類、水等を用いることができる。

この造粒物の大きさは、適宜選定されるが、上記平均粒径として、 $15\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $20\sim 100\mu\text{m}$ であることが、溶射に適した溶射粒子を得るという点から好ましい。

【0011】

本製造方法において、焼成工程は、空気中もしくは不活性ガス雰囲気中または真空中、電気炉等で行うこととなるが、この際、酸化レアアースを原料として用いる場合の焼成温度は、 $1,500\sim 1,800^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1,500\sim 1,700^{\circ}\text{C}$ である。

一方、酸化アルミニウムを原料として用いる場合の焼成温度は、 $1,300\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ である。

上記各原料における焼成温度が下限値（1, 500または1, 300℃）未満であると、高い破壊強度を有する溶射用球状粒子が得られず、上限値（1, 800または1, 500℃）を超えると、粒子間での融着が激しくなり、球状粒子が得られなくなる。

【0012】

本発明の溶射用球状粒子の製造は、具体的に以下のような手順で行うことができる。

まず、フィッシャー径0.6 μm 以下の酸化レアアースまたは酸化アルミニウムの微粉末に、水等の溶媒を加えてスラリーを調製する。得られたスラリーを転動型造粒機（回転ディスク）、噴霧型造粒機、圧縮造粒機、流動造粒機等の造粒機を用いて造粒し、平均粒子径が15～100 μm の造粒粉末を得る。

【0013】

この際、造粒粉末が回収操作等の際に壊れないようにするために、造粒前の原料酸化物に焼成過程で消失するような有機物を配合してもよい。このような有機物としては、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルピロリドン（PVP）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができる。有機物の添加量としては、焼成工程で問題が生じない限り、特に限定はないが、酸化レアアース微粉末または酸化アルミニウム微粉末に対し、0.1～3重量%が好ましい。

また、造粒機での造粒工程では、多少非球状粒子が生じるものであり、このような非球状粒子は粉体の流動性等を低下させる要因ともなるので、分級機等で非球状粒子と球状粒子とを分離して、球状粒子のみを後の焼成工程に用いることが好適である。

【0014】

上述のようにして得られた造粒粉末を耐火容器に入れ、電気炉等に投入し、空気中もしくは不活性ガス雰囲気中または真空中、1, 500～1, 800℃（酸化レアアース原料の場合）、または1, 300～1, 500℃（酸化アルミニウム原料の場合）で、5～300分焼成する。

このように焼成した溶射用球状粒子は、そのままで溶射に使用可能であるが、通常粒子間で多少の融着がみられることが多く、この状態で高温のプラズマに曝されると粗粒子側で溶融が不十分となり、その結果、基材へ付着しにくくなる虞がある。このため、焼成後の粒子を解砕機、粉碎機、篩等の分級機にかけることで、各粒子が独立した単分散粒子である平均粒径 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の溶射用球状粒子とするのが好適である。

【0015】

上述の製法により得られた溶射用球状粒子は、破壊強度が 10MPa 以上と高強度であるため、溶射時に粒子が破壊することがなく、これを溶射に用いることで、溶射膜の表面および内部に未溶融粒子が付着しない、良好な状態の膜を得ることができる。

【0016】

溶射方法としては、プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射等が挙げられ、アルミニウム、ニッケル、クロム、亜鉛、ジルコニウムおよびこれらの合金、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素、石英ガラス、ジルコニア等の被溶射基板に溶射されるものである。

【0017】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】

フィッシャー径 $0.45 \mu\text{m}$ の酸化イットリウム 5kg にメチルセルロースを 10g 添加し、純水を加えて約 40 重量%の水スラリーを作った。この水スラリーをスプレードライヤーで造粒し、平均粒径約 $50 \mu\text{m}$ の造粒粉末を得た。

この造粒粉末を大気雰囲気電気炉で $1,600^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成した後、冷却した。得られた粉末を目開き $150 \mu\text{m}$ の篩に通し、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の球状の溶射粉末を得た。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 13MPa であった。

なお、破壊強度の測定は、平面圧子を使用し、試験荷重 9 8 0 mN、約 4 1 . 5 mN / s e c の負荷速度で行った。

【 0 0 1 9 】

〔実施例 2〕

酸化イットリウムของフィッシャー径を 0 . 2 8 μ m とした以外は、実施例 1 と同様に、平均粒径 5 0 μ m の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 1 6 0 M P a であった。

【 0 0 2 0 】

〔実施例 3〕

酸化イットリウムของフィッシャー径を 0 . 3 5 μ m とした以外は、実施例 1 と同様に、平均粒径 4 9 μ m の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 1 3 0 M P a であった。

【 0 0 2 1 】

〔実施例 4〕

フィッシャー径 0 . 2 8 μ m の酸化イッテルビウムを用いた以外は、実施例 1 と同様に、平均粒径 5 0 μ m の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 1 6 0 M P a であった。

【 0 0 2 2 】

〔実施例 5〕

フィッシャー径 0 . 3 0 μ m の酸化イッテルビウムを用いた以外は、実施例 1 と同様に、平均粒径 5 0 μ m の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 1 2 0 M P a であった。

【 0 0 2 3 】

〔実施例 6〕

フィッシャー径 0 . 2 0 μ m の酸化アルミニウムを用い、焼成温度を 1 , - 3 5 0 ° C とした以外は、実施例 1 と同様に、平均粒径 5 0 μ m の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 1 3 0 M P a であった。

【 0 0 2 4 】

〔実施例 7〕

フィッシャー径 0.30 μm の酸化アルミニウムを用い、焼成温度を 1,300℃とした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 50 μm の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 150 MPa であった。

【0025】

〔比較例 1〕

酸化イットリウムのフィッシャー径を 0.8 μm とした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 50 μm の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 3 MPa であった。

【0026】

〔比較例 2〕

焼成温度を 1,250℃とした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 50 μm の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 2 MPa であった。

【0027】

〔比較例 3〕

焼成温度を 1,850℃とした以外は、実施例 1 と同様にして、溶射用球状粒子の製造を試みたが、溶射用粒子は得られなかった。

【0028】

〔比較例 4〕

フィッシャー径 0.82 μm の酸化イッテルビウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 50 μm の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 4 MPa であった。

【0029】

〔比較例 5〕

フィッシャー径 1.00 μm の酸化アルミニウムを用い、焼成温度を 1,300℃とした以外は、実施例 1 と同様にして、平均粒径 50 μm の溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約 5 MPa で

あった。

【0030】

〔比較例6〕

フィッシャー径0.20 μ mの酸化アルミニウムを用い、焼成温度を1,200℃とした以外は、実施例1と同様にして、平均粒径50 μ mの溶射用球状粒子を製造した。得られた溶射用球状粒子の破壊強度を測定したところ約3MPaであった。

【0031】

上記各実施例および比較例における原料粉末、原料フィッシャー径、焼成温度、溶射用球状粒子の平均粒径、および破壊強度について、下記表1にまとめた。

【0032】

【表1】

| | 原料粉末 | 原料 フィッシャー径 (μ m) | 焼成温度 ($^{\circ}$ C) | 溶射用粒子 平均粒径 (μ m) | 破壊強度 (MPa) |
|------|-----------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------|
| 実施例1 | 酸化イットリウム | 0.45 | 1600 | 50 | 13 |
| 実施例2 | 酸化イットリウム | 0.28 | 1600 | 50 | 160 |
| 実施例3 | 酸化イットリウム | 0.35 | 1600 | 49 | 130 |
| 実施例4 | 酸化イッテルビウム | 0.28 | 1600 | 50 | 160 |
| 実施例5 | 酸化イッテルビウム | 0.30 | 1600 | 50 | 120 |
| 実施例6 | 酸化アルミニウム | 0.20 | 1350 | 50 | 130 |
| 実施例7 | 酸化アルミニウム | 0.30 | 1300 | 50 | 150 |
| 比較例1 | 酸化イットリウム | 0.80 | 1600 | 50 | 3 |
| 比較例2 | 酸化イットリウム | 0.45 | 1250 | 50 | 2 |
| 比較例3 | 酸化イットリウム | 0.45 | 1850 | — | — |
| 比較例4 | 酸化イッテルビウム | 0.82 | 1600 | 50 | 4 |
| 比較例5 | 酸化アルミニウム | 1.00 | 1300 | 50 | 5 |
| 比較例6 | 酸化アルミニウム | 0.20 | 1200 | 50 | 3 |

【0033】

上記各実施例および比較例の結果に示されるように、フィッシャー径0.6 μ mを超える原料酸化物を使用して得られた溶射用球状粒子は、破壊強度が10MPa以下であり、フィッシャー径0.6 μ m以下の原料酸化物を使用して得られた溶射用球状粒子は、破壊強度が10MPaを超え、50MPaを超えるもの（

実施例 2 ～ 7) も得られることがわかる。

また、各実施例および比較例で得られた溶射用球状粒子をプラズマ溶射機を用いてアルミナセラミックス製の基材に溶射したところ、各実施例で得られた破壊強度が 1 0 M P a を超える溶射用球状粒子では、溶射時に粒子の破壊による微粒子が発生せず、良好な溶射膜が得られた。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明の溶射用球状粒子は、酸化レアアース（但し、イットリウムを含む）または酸化アルミニウムを含んで構成され、破壊強度が 1 0 M P a 以上、平均粒径が 1 5 ～ 1 0 0 μ m であるため、フレイム溶射、プラズマ溶射等を用いて溶射被膜を形成する際に、フレイム（プラズマ）による崩壊を起こして微粒子化することがなく、これを溶射に用いることで微粒子が付着しない良好な溶射膜を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な破壊強度を有し、溶射時のフレイム（プラズマ）中でも崩壊しない溶射用球状粒子を提供すること。

【解決手段】 酸化レアアース（但し、イットリウムを含む）または酸化アルミニウムからなり、破壊強度が10MPa以上、平均粒径が15～100μmである溶射用球状粒子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月22日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| 氏 名 | 信越化学工業株式会社 |